

26



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C10M 173/00 // (C10M 173/00, 133:08, 133:16, 133:20, 133:42, 133:44, 135:36, 145:38, 145:28, 145:30), C10N 30/12, 40/22</p>	<p align="center">A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/06675 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Februar 2000 (10.02.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03990 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Juni 1999 (10.06.99) (30) Prioritätsdaten: 198 33 894.5 28. Juli 1998 (28.07.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FUCHS PETROLUB AG [DE/DE]; Friesenheimer Strasse 17, D-68169 Mannheim (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THEJS, Heinz, Gerhard [DE/DE]; Finkenweg 19, D-67368 Westheim (DE). SCHWAB, Rüdiger [DE/DE]; Hauptstrasse 330, D-69517 Gornheimertal (DE). (74) Anwalt: KEIL & SCHAAFHAUSEN; Cronstettenstrasse 66, D-60322 Frankfurt am Main (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: WATER-MISCIBLE COOLING LUBRICANT CONCENTRATE (54) Bezeichnung: WASSERMISCHBARES KÜHLSCHMIERSTOFF-KONZENTRAT (57) Abstract The invention relates to a water-miscible cooling lubricant concentrate which contains natural or synthetic mineral oils, emulsifiers, anti-corrosive agents, solubility promoters, preservatives, metal inhibitors and other standard additives and after dilution to an aqueous solution containing between 2 and 25 percent by weight has a pH between 7.0 and 7.5. As preservative and/or anti-corrosive agent said concentrate further contains a mixture of a) a reaction product of boric acid and a primary or tertiary alkanolamine and/or, b) an ethoxylated and/or propoxylated fatty acid or a fatty acid alkanolamide and at least one other compound selected from the group consisting of c) a carboxylic acid imide, a phosphoric acid ester, a triazole, a thiadiazole, an isothiazolinone, an imidazole, a guanidine, an aromatic carboxylic acid and 3-iod-2-propinyl-carbamate, and/or d) a methylol urea derivative. (57) Zusammenfassung Es wird ein wassermischbares Kühlschmierstoff-Konzentrat beschrieben, das natürliche oder synthetische Mineralöle, Emulgatoren, Korrosionsschutzadditive, Lösungsvermittler, Konservierungsstoffe, Metallinhibitoren und andere übliche Additive enthält und nach Verdünnung zu einer 2 bis 25 gewichtsprozentigen wässrigen Lösung einen pH-Wert zwischen 7,0 und 7,5 aufweist sowie zusätzlich als Konservierungsstoff und/oder Korrosionsschutzadditiv eine Mischung von a) einem Umsetzungsprodukt von Borsäure und einem primären oder tertiären Alkanolamin und/oder b) einer ethoxylierten und/oder propoxylierten Fettsäure oder einem Fettsäurealkanolamid sowie wenigstens eine weitere Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus c) einem Carbonsäureimid, einem Phosphorsäureester, einem Triazol, einem Thiadiazol, einem Isothiazolinon, einem Imidazol, einem Guanidin, einer aromatischen Carbonsäure und dem 3-Jod-2-propinyl-carbamate und/oder d) einem Methylolharnstoffderivat enthält.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

- 1 -

5 Wassermischbares Kühlschmierstoff-Konzentrat

10 Der Gegenstand der Erfindung ist ein wassermischbares
Kuschmierstoff-Konzentrat, das sich in wassergemischtem
Zustand sowohl durch hervorragende Gebrauchseigenschaften bei
der spanenden oder spanlosen Metallbearbeitung als auch durch
eine besonders hohe Hautverträglichkeit auszeichnet.

15 Kuschmierstoffe sind gemäß den Informationen der Arbeits-
gemeinschaft der Metallberufsgenossenschaften mit fast 40% an
der Auslösung von berufsbedingten Hauterkrankungen im
gewerblichen Bereich beteiligt (Broschüre ZH 1/467, Hautschutz
20 in Metallbetrieben, Arbeitsgemeinschaft der Metallberufs-
genossenschaften, 1996).

Kuschmierstoffe werden bei der Metallzerspanung und bei der
Metallumformung zum Kühlen und Schmieren von Werkstücken
25 verwendet. Sie werden sowohl bei spanenden Bearbeitungs-
verfahren wie dem Fräsen, Drehen, Bohren und Schleifen als
auch bei spanlosen Verformungen wie dem Walzen, Tiefziehen
oder Kaltfliepressen verwendet. Nach der DIN 51385 unter-
scheidet man zwischen wassermischbaren und wassergemischten
30 Kuschmierstoffen. Unter dem Begriff "wassergemischt" ist der
Endzustand des fertigen Mediums, meist in Form einer Öl-In-
Wasser-Emulsion, und unter "wassermischbar" das Kuschmier-
stoff-Konzentrat verstanden.

Wassergemischte Kühlschmierstoffe werden beim Verwender durch Mischen des Konzentrats mit Wasser hergestellt. Ihre Hauptaufgabe als Emulsion, Lösung oder auch in konzentrierter Form in der Metallbearbeitung ist das Kühlen, das Schmieren und der Abtransport des durch die Vielzahl von Fertigungsoperationen wie Drehen, Bohren, Fräsen, Schleifen usw. entstandenen Materialabtrags weg von Werkstück und Werkzeug. Daneben erfüllt der wassergemischte Kühlschmierstoff noch eine Vielzahl weiterer sekundärer Aufgaben, wie das Sauberhalten der Systeme und den Korrosionsschutz der Maschinenteile.

Die üblicherweise verwendeten wassergemischten Kühlschmierstoffe weisen je nach Einsatzkonzentration und Kühlschmierstofftyp einen pH-Wert zwischen 8,2 und 9,4 auf, der nur ausnahmsweise auch noch höher liegen kann. Nachteilig ist dabei, dass ein hoher pH-Wert die Hautverträglichkeit des Kühlschmierstoffes senkt, weil der Säureschutzmantel der Haut dadurch zerstört und bei längeren Einwirkzeiten Hautprobleme beim Bediener der Metallverarbeitungsmaschine auftreten können. Eine Absenkung des pH-Wertes von wassergemischten Kühlschmierstoffen bis zum Neutralpunkt hin hat sich bisher als unmöglich erwiesen, weil dann den hohen Anforderungen an die Rostschutzwirkung von wassergemischten Kühlschmierstoffen nicht mehr genügt werden kann. Nach der Bearbeitung in Kühlschmierstoffen ist es im allgemeinen aus wirtschaftlichen Gründen oder wegen der Verknüpfung von Fertigungsprozessen unüblich, das bearbeitete Metallteil zu trocknen oder mit einem besonderen Korrosionsschutz zu versehen. Die Teile werden normalerweise nass in Kästen gelegt und dürfen dann auch im nassen Zustand nicht rosten. Zur Prüfung der Rostschutzwirkung wird bei der Entwicklung und auch bei der Kontrolle von wassergemischten Kühlschmierstoffen im allgemeinen der Test mit Gussspänen nach DIN 51360-1 und -2 verwendet. Dieser Test zeigt, dass die Gefahr der Rostbildung auf dem bearbeiteten Metallteil umso größer ist, je weiter der pH-Wert des

wassergemischten Kühlschmierstoffes vom Alkalischen in Richtung auf den neutralen pH-Bereich verschoben wird.

Es stellte sich deshalb die Aufgabe, einen wassergemischten
5 Kühlschmierstoff zur Verfügung zu stellen, dessen pH-Wert
möglichst nahe am Neutralpunkt liegt und trotzdem nicht zur
Rostbildung bei Metallteilen führt, die mit einer wässrigen
Lösung des Kühlschmierstoffes bearbeitet worden sind.

10 Gelöst wird diese Aufgabe durch ein wassermischbares Kühl-
schmierstoff-Konzentrat, das natürliche oder synthetische
Mineralöle, Emulgatoren, Korrosionsschutzadditive, Lösungsver-
mittler, Konservierungsstoffe, Metallinhibitoren und andere
übliche Additive enthält und nach Verdünnung zu einer 2 bis
15 25 gewichtsprozentigen wässrigen Lösung einen pH-Wert zwischen
7,0 und 7,5 aufweist sowie zusätzlich als Konservierungsstoff
und/oder Korrosionsschutzadditiv eine Mischung von

20 a) einem Umsetzungsprodukt von Borsäure und einem primären
oder tertiären Alkanolamin und/oder

25 b) einer ethoxylierten und/oder propoxylierten Fettsäure
oder einem Fettsäurealkanolamid sowie wenigstens eine
weitere Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend
aus

30 c) einem Carbonsäureimid, einem Phosphorsäureester, einem
Triazol, einem Thiadiazol, einem Isothiazolinon, einem
Imidazol, einem Guanidin, einer aromatischen Carbonsäure
und dem 3-Jod-2-propinyl-carbamat und/oder

d) einem Methyloharnstoffderivat enthält.

35 Ein derartiges Kühlschmierstoff-Konzentrat enthält als
natürliche oder synthetische Mineralöle paraffinische oder

naphthenische Kohlenwasserstoffe, die auch im Mengenverhältnis 1:3 bis 5:1 miteinander gemischt sein können, Weißöle, Ester, Polyisobutene, Polyvinylpyrrolidone oder Polyalkylenglykole. Diese auch als Grundöle bezeichneten Verbindungen sind im
5 allgemeinen in einer Menge von 5 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 50 Gewichtsprozent im Kühlschmierstoff-Konzentrat enthalten.

Unter den Additiven, die in das Grundöl eingearbeitet werden
10 müssen, stellen die Emulgatoren bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Kühlschmierstoff-Konzentrats die wichtigste Gruppe dar. Vor allem anionische Emulgatoren wie Alkalisalze von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren, Alkalisalze von Sulfonaten und Sulfonsäuren sowie Salze von Phosphorsäu-
15 reestern haben eine ganz besondere Bedeutung. Daneben werden aber auch nicht-ionische Emulgatoren, vor allem Fettalkoholethoxylate, Fettalkoholpropoxylate, Zuckerester, Neopentylglycolester, Pentaerythritester, 2-Ethylhexylester und Trimethylolpropanester zur Herstellung des erfindungsgemäßen
20 wassermischbaren Kühlschmierstoff-Konzentrats mit Erfolg eingesetzt.

Ganz besondere Bedeutung hat die Auswahl geeigneter Korrosionsschutzmittel. Besonders bewährt haben sich neutrale
25 Umsetzungsprodukte von Borsäure mit primären oder tertiären Alkanolaminen sowie ethoxylierte oder propoxylierte Säuren oder Fettsäurealkanolamide. Durch den Einsatz von Borsäureverbindungen lässt sich zudem die Kühlschmierstoffbiostase und die Pufferkapazität anheben. Dadurch werden im praktischen
30 Einsatz höhere Standzeiten des Kühlschmierstoffes erreicht und damit dessen Wirtschaftlichkeit verbessert. Die deutlich erhöhte biozide Wirksamkeit von Borsäureverbindungen, die vor allem im niedrigen pH-Bereich beobachtet wird und durch eine Blockade der Enzyme des Phosphatstoffwechsels der Mikroorga-
35 nismen zu erklären ist, erlaubt es außerdem, die Menge anderer

zuzusetzender Hemmstoffe gegen das Wachstum von Mikroorganismen zu reduzieren. Überraschenderweise wird der Korrosionsschutz von Borverbindungen erheblich gesteigert, wenn sie zusammen mit polyalkoxylierten Fettsäureamiden und/oder Imiden, vor allem mit neutralen ethoxylierten und/oder propoxylierten Fettsäureamiden auf Basis pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs und/oder gezielt eingestellten Fettsäuremischungen und/oder Alkylbernsteinsäureimiden oder mit anderen, auch in konventionellen Kühlschmierstoff-Formulierung enthaltenen Korrosionsschutzadditiven, zum Beispiel Phosphorsäureestern, Triazolen oder Thiadiazolen verwendet werden, wobei das Korrosionsschutzmittel in einer Menge von 5 bis 25 Gewichtsprozent zugesetzt werden soll. Ein mit den genannten Korrosionsschutzadditiven ausgerüsteter wassergemischter Kühlschmierstoff zeigt selbst bei einem pH-Wert zwischen 7,0 und 7,5 in wässriger Lösung einen nach DIN 51360-1 und -2 gleichwertigen Korrosionsschutz wie die bisher im Einsatz befindlichen Kühlschmierstoffe. Setzt man borsäurefreie Formulierungen ein, die aus ethoxylierten und/oder propoxylierten Fettsäurealkanolamiden bestehen, reicht eine Konzentration von 2 bis 25 Gewichtsprozent aus, um einen Korrosionsschutz zu erreichen, der den höchsten, bisher an Kühlschmierstoffe gestellten Anforderungen genügt. Werden als Korrosionsschutzmittel Fettsäuren, insbesondere Ethercarbonsäuren, eingesetzt, dann ist ein Ethoxylierungsgrad von 2 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Ethercarbonsäure besonders vorteilhaft. Derartige ethoxylierte Ethercarbonsäuren werden als Antikorrosionsmittel in einer Konzentration von 2 bis 15 Gewichtsprozent eingesetzt.

Weiterhin hat sich gezeigt, dass durch den niedrigen pH-Wert und die dadurch bedingte gezielte Auswahl der Basisemulgatoren und Korrosionsschutzadditive ansonsten nicht mit ausreichender Stabilität versehene biozide Verbindungen auch bei langen Lagerzeiten und erhöhter Temperatur eine Wirkstoffstabilität

von deutlich größer 95% behalten. Zu diesen Verbindungen gehören vor allem 3-Jod-2-propinyl-butylcarbamate, Methylisothiazolinon und andere Isothiazolinonderivate.

- 5 Basierend auf der Problematik, dass insbesondere sekundäre Alkanolamine und ihre Derivate während des praktischen Einsatzes mit nitrosierenden Substanzen wie Nitrit, das durch bakterielle Aktivität aus dem Nitrat des Ansatzwassers gebildet wird, zu cancerogenen Nitrosaminen reagieren und
10 deren Bildung abhängig vom pH-Wert insbesondere im saurem Bereich stattfindet, ist dem pH-Bereich von 7,0 bis 7,5 besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Wie Untersuchungen zeigen, kann die Nitrosaminbildung durch die Verwendung von Inhibitoren unterbunden werden. Als derartige Inhibitoren wirken unter
15 anderem freie primäre Amine, die in dem erfindungsgemäßen Kühlschmierstoff infolge eines Dissoziationsgleichgewichtes in geringen Mengen aus Fettsäurealkanolamiden entstehen, oder zum Beispiel Ascorbinsäure. Eine Nitrosaminbildung wird dadurch unterbunden. Gegen ein erhöhtes Risiko der Nitrosamin-
20 bildung der erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffformulierungen sprechen auch Untersuchungsergebnisse, dass insbesondere Amide in einem pH-Bereich von 6-8 keine stabilen Nitrosamine bilden können.
- 25 Die in dem erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffkonzentrat enthaltenen Wirkstoffe können nur dann ihre optimale Wirkung entfalten, wenn sie homogen verteilt sind und das Kühlschmierstoffkonzentrat sich nicht in mehrere Phasen trennt. Deshalb müssen dem Konzentrat Lösungsvermittler zugesetzt werden.
30 Neben Wasser sind hierfür Glykole wie Ethylenglykol und vor allem Butyltriglykol, außerdem auch geradkettige und verzweigte Fettalkohole mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen geeignet, wenn sie in Mengen von 5 bis 50 Gewichtsprozent zugesetzt werden.

Im Allgemeinen ist der wassergemischte Kühlschmierstoff ein guter Nährboden für Mikroorganismen. Eine verstärkte Kontamination mit Bakterien, Pilzen und Hefen führt zu chemischen Veränderungen der Emulsionsbestandteile und beeinflusst die
5 Brauchbarkeit des wassergemischten Kühlschmierstoffes. Sind gesundheitsschädliche Mikroorganismen eingebracht, zum Beispiel coliforme Bakterien, so kann dies auch gravierende Auswirkungen auf die Gesundheit der Mitarbeiter haben. Aus diesem Grund ist eine Ausrüstung des Kühlschmierstoff-
10 Konzentrates mit entsprechenden biozid oder fungizid wirkenden Verbindungen meist unerlässlich.

Hier hat es sich nun gezeigt, dass bei den erfindungsgemäßen Formulierungen ansonsten im Kühlschmierstoff-Konzentrat
15 unübliche Komponenten wie Isothiazolinone oder 3-Jod-2-propinyl-carbammat ein interessantes und wirtschaftliches Wirkungsspektrum aufweisen, wie es vorher nicht bekannt war. Als weitere besonders geeignete Konservierungsstoffe sind unter Beachtung des pH-Wertes von < 7,6 vor allem Guanidinderivate, Imidazolderivate und aromatische Carbonsäuren wie die
20 Salicyl- oder Benzoesäure und deren Derivate zu nennen. Durch den Einsatz in den erfindungsgemäßen Formulierungen mit einem pH-Wert von 7 bis 7,5 hat es sich überraschenderweise gezeigt, dass Methylolharnstoffderivate wie Dimethylolurea und/oder
25 Tri- und Tetramethylolacetylendiurea entgegen bisheriger Erfahrung auch in höheren Konzentrationen nicht zu unwirksamen Polyharnstoffderivaten durchpolymerisieren und dann somit nicht mehr als biozider Wirkstoff zur Verfügung stehen bzw. Probleme durch Ausfällreaktionen und Inhomogenitäten verursachen. Die Konservierungsstoffe werden im allgemeinen in
30 Mengen von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent dem Kühlschmierstoff-Konzentrat zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen wassermischbaren und wassergemischten
35 Kühlschmierstoffe können weitere funktionelle Zusatzstoffe

enthalten, zum Beispiel Castoroilethoxylate, Petrolsulfonate bis zu einer Total Base Number von kleiner /gleich 400, Festschmierstoffe, Toluyltriazole, Entschäumer und/oder Antinebelzusätze. Zur Anwendung bei der Metallbearbeitung
5 enthalten die aus dem wassermischbaren Kühlschmierstoffkonzentrat hergestellten wässrigen Lösungen oder Emulsionen diese Additive im allgemeinen in Mengen von 1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise in Mengen von 2 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das wassermischbare Kühlschmierstoff-Konzentrat.

10 Die Messung des transepidermalen Wasserverlustes (TEWL, transepidermal water loss) hat sich heute als praxisnahes Prüfkriterium zur Abschätzung des Einflusses eines Kühlschmierstoffes auf die Schädigung der Barrierefunktion der
15 Haut etabliert. Gemessen wird dabei, wieviel Wasser pro Zeiteinheit und Fläche von innen nach außen durch die Haut diffundiert. Hohe TEWL-Werte weisen auf einen hohen Wasserverlust und somit eine Schädigung der Barrierefunktion, niedrige TEWL-Werte auf eine intakte Barrierefunktion hin. Als
20 Referenzmedium wird Wasser und das sehr aggressive Natriumdocylsulfat (SDS) eingesetzt. Der Kühlschmierstoff wird üblicherweise in seiner Einsatzkonzentration, meist 5 Gewichtsprozent oder 10 Gewichtsprozent, geprüft. Berücksichtigt man, dass der Kühlschmierstoff auf der Haut auch
25 aufkonzentrieren kann und dann deutlich die Einsatz-/Prüfkonzentration überschreitet, sind höhere Prüfkonzentrationen naheliegend, werden aber nicht durchgeführt, da kritische Werte zu erwarten sind.

30 Durch Prüfung erfindungsgemäßer Formulierungen mit einem pH Wert von 7 bis 7,5 wurde nun mittels TEWL- Messung der Nachweis erbracht, dass der Kühlschmierstoff in einer Prüfkonzentration von 100 Gewichtsprozent als nicht irritierend eingestuft werden kann.

Das erfindungsgemäße wassermischbare Kühlschmierstoff-Konzentrat wurde gemäß den nachfolgenden Rezepturbeispielen hergestellt.

5 Beispiel 1

Semisynthetisches, borhaltiges Kühlschmierstoff-Konzentrat

	Paraffinischer Kohlenwasserstoff	30%
10	Borsäurealkanolaminester/amid-Gemisch	20%
	Talloelfettsäure	5%
	C16 / C18 Fettsäurealkanolamid	11%
	Oleylethercarbonsäure (Ethoxylierungsgrad 9)	3%
	Trimethylolpropan-Trioleat	16%
15	C ₁₆ -Guebertainalkohol	5%
	Methylisothiazolinon	0,5%
	3-Jod-2-propinylbutylcarbammat (IPBC)	0,5%
	Wasser	9%

20 Beispiel 2

Semisynthetischer, borhaltiger Kühlschmierstoff

	Paraffinisches Solventraffinat	24%
25	Borsäure-Triethanolamin-Reaktionsprodukt	25%
	Fettsäuremonoethanolamid (Ethoxylierungsgrad 4)	12%
	Alkylbernsteinsäureimid	4,5%
	Castoroilethoxylat (Ethoxylierungsgrad 5)	3%
	Synthetisches Natriumpetrolsulfonat	5%
30	Ethylen-Propylenglykol	4,3%
	Polypropylenglykolmonobutylether	2%
	Ethylhexylololeat	16%
	Hexitidin	3,5%
	3-Jod-2-propinylbutylcarbammat (IPBC)	0,5%

Beispiele 3a und 3b**Semisynthetisches, borfreies Kühlschmierstoff-Konzentrat**

5	3a) Medizinisches Weißöel oder	42,5%
	3b) Trimethylolpropanadipat	42,5%
	KOH-verseiftes Rüboel	25%
	C16 / C18 Fettsäurealkanolamid (Ethoxylierungsgrad 4)	12%
	Alkylbernsteinsäureimid	3,5%
10	Polypropylenglycolmonobutylether	5%
	Synthetisches Natriumpetrolsulfonat (Petronate® CR)	4%
	Cocosalkylguanidiniumderivat (Dodigen®)	1%
	n-Octylisothiazolinon	0,6%
	Methylolharnstoffderivat	2,5%
15	Wasser	3,9%

Beispiel 4

Synthetisches, mineralölfreies Kühlschmierstoff-Konzentrat

20	Triethanolaminsalz einer cyclischen	
	Tricarbonsäure (Irgacor® L 190)	50%
	Rüboelfettsäurealkanolamid (Ethoxylierungsgrad 4)	2,5%
	Phosphorsäureteilester, neutralisiert	
	mit einem primären Alkanolamin	7%
25	C ₁₀ Monocarbonsäure (Neodecansäure)	3%
	n-Octylisothiazolinon	0,3%
	Polymeres kationisches Mikrobiozid	0,15%
	Wasser	37,05%

**Typkennwerte der erfindungsgemäßen Rezepturbeispiele als 5%ige
Emulsion/Lösung**

<u>Rezepturbeispiel</u>		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>4</u>
5	Aussehen	grobdispers/milchig			klare Lösung	
	pH-Wert	7,4	7,5	7,4	7,4	7,5
	Korrosionsschutz nach DIN 51 360-2					
10	Rostnote 0 bei %	4,5	4	4	4	3,5

Patentansprüche:

- 5 1. Wassermischbares Kühlschmierstoff-Konzentrat, das natürliche oder synthetische Mineralöle, Emulgatoren, Korrosionsschutzadditive, Lösungsvermittler, Konservierungsstoffe, Metallinhibitoren und andere übliche Additive enthält, dadurch gekennzeichnet, dass es nach Verdünnung zu einer 2 bis 25
10 Gewichtsprozentigen wässrigen Lösung einen pH-Wert zwischen 7,0 und 7,5 aufweist und zusätzlich als Konservierungsstoff und/oder Korrosionsschutzadditiv eine Mischung von
- 15 a) einem Umsetzungsprodukt von Borsäure und einem primären oder tertiären Alkanolamin und/oder
- b) einer ethoxylierten und/oder propoxylierten Fettsäure oder einem Fettsäurealkanolamid sowie wenigstens eine
20 weitere Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- c) einem Carbonsäureimid, einem Phosphorsäureester, einem Triazol, einem Thiadiazol, einem Isothiazolinon, einem Imidazol, einem Guanidin, einer aromatischen Carbonsäure
25 und dem 3-Jod-2-propinyl-carbamat und/oder
- d) einem Methyloharnstoffderivat enthält.
2. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als natürliche oder synthetische
30 Mineralöle paraffinische oder naphthenische Kohlenwasserstoffe, Ester, Polyisobutene, Polyvinylpyrrolidone oder Polyalkylenglykole in einer Menge von 5 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 50 Gewichts-
35 prozent enthält.

3. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es einen oder mehrere anionische oder nicht-ionische oberflächenaktive Verbindungen als Emulgatoren und gegebenenfalls als Coemulgator zusätzlich eine
5 oder mehrere Mono- oder Dicarbonsäuren mit 16 bis 54 Kohlenstoffatomen oder deren Alkalisalze in einer Menge von 2 bis 20 Gewichtsprozent enthält.
4. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach den Ansprüchen 1 bis 4,
10 dadurch gekennzeichnet, dass es als Lösungsvermittler Wasser, Ethylenglykol, Butyltriglykol, geradkettige oder verzweigte Fettalkohole mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen in Mengen von 5 bis 50 Gewichtsprozent enthält.
- 15 5. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es als Konvervierungsstoffe bakterizide und fungizide Wirkstoffe in Mengen von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent enthält.
- 20 6. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es als weitere Additive Alkylbernsteinsäureimide, Castorölethoxylate, Petrolsulfonate, Festschmierstoffe, Toluyltriazole, Entschäumer und/oder Antinebelzusätze enthält.
- 25 7. Wassergemischter Kühlschmierstoff, dadurch gekennzeichnet, dass er das Kühlschmierstoff-Konzentrat der Ansprüche 1 bis 6 in einer Menge von 2 bis 25 Gewichtsprozent enthält und einen pH-Wert zwischen 7,0 und 7,5 aufweist.
- 30 8. Verwendung des wassergemischten Kühlschmierstoffes von Anspruch 7 in Form einer wässrigen Lösung oder als Emulsion für die spanende und spanlose Metallbearbeitung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. National Application No
PCT/EP 99/03990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10M173/00 //(C10M173/00,133:08,133:16,133:20,133:42,133:44,
135:36,145:38,145:28,145:30),C10N30:12,C10N40:22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10M C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 176 076 A (WALDSTEIN DAVID A) 27 November 1979 (1979-11-27) column 4, line 16 -column 6, line 5	1-8
X	EP 0 249 162 A (HENKEL KGAA) 16 December 1987 (1987-12-16) page 8, line 15 -page 9, line 2; example 2	1-8
A	DE 42 29 848 A (HENKEL KGAA) 10 March 1994 (1994-03-10) page 3, line 5 -page 4, line 48 page 6; example 1; table 3	1
A	DE 12 31 375 B (HARALD GOTTSCHALL) 29 December 1966 (1966-12-29) the whole document	1

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 September 1999

Date of mailing of the international search report

04/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rotsaert, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03990

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4176076 A	27-11-1979	NONE	
EP 0249162 A	16-12-1987	DE 3620025 A BR 8702978 A JP 63010699 A US 4874579 A	17-12-1987 08-03-1988 18-01-1988 17-10-1989
DE 4229848 A	10-03-1994	AT 140023 T DE 59303152 D WO 9405746 A EP 0658182 A ES 2088683 T JP 8501119 T	15-07-1996 08-08-1996 17-03-1994 21-06-1995 16-08-1996 06-02-1996
DE 1231375 B		NONE	
DE 1811060 A	03-07-1969	FR 1546339 A US 3642652 A	15-02-1972
EP 0332897 A	20-09-1989	DE 3808372 A CA 1337993 A DE 58908338 D ES 2063064 T JP 1316387 A US 5055231 A	21-09-1989 23-01-1996 20-10-1994 01-01-1995 21-12-1989 08-10-1991

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/03990

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 18 11 060 A (L.A.J.BIRGY) 3 July 1969 (1969-07-03) page 6, paragraph 5 -page 8, paragraph 1 page 5, paragraph 3 -----	1
A	EP 0 332 897 A (REWO CHEMISCHE WERKE GMBH) 20 September 1989 (1989-09-20) page 2, line 22 - line 30 -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03990

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C10M173/00 //(C10M173/00, 133:08, 133:16, 133:20, 133:42, 133:44, 135:36, 145:38, 145:28, 145:30), C10N30:12, C10N40:22		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C10M C23F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 176 076 A (WALDSTEIN DAVID A) 27. November 1979 (1979-11-27) Spalte 4, Zeile 16 -Spalte 6, Zeile 5	1-8
X	EP 0 249 162 A (HENKEL KGAA) 16. Dezember 1987 (1987-12-16) Seite 8, Zeile 15 -Seite 9, Zeile 2; Beispiel 2	1-8
A	DE 42 29 848 A (HENKEL KGAA) 10. März 1994 (1994-03-10) Seite 3, Zeile 5 -Seite 4, Zeile 48 Seite 6; Beispiel 1; Tabelle 3	1
A	DE 12 31 375 B (HARALD GOTTSCHALL) 29. Dezember 1966 (1966-12-29) das ganze Dokument	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "Δ" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 24. September 1999		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 04/10/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Rotsaert, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktensymbol
PCT/EP 99/03990

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 18 11 060 A (L.A.J.BIRGY) 3. Juli 1969 (1969-07-03) Seite 6, Absatz 5 -Seite 8, Absatz 1 Seite 5, Absatz 3 -----	1
A	EP 0 332 897 A (REWO CHEMISCHE WERKE GMBH) 20. September 1989 (1989-09-20) Seite 2, Zeile 22 - Zeile 30 -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03990

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4176076 A	27-11-1979	KEINE	
EP 0249162 A	16-12-1987	DE 3620025 A	17-12-1987
		BR 8702978 A	08-03-1988
		JP 63010699 A	18-01-1988
		US 4874579 A	17-10-1989
DE 4229848 A	10-03-1994	AT 140023 T	15-07-1996
		DE 59303152 D	08-08-1996
		WO 9405746 A	17-03-1994
		EP 0658182 A	21-06-1995
		ES 2088683 T	16-08-1996
		JP 8501119 T	06-02-1996
DE 1231375 B		KEINE	
DE 1811060 A	03-07-1969	FR 1546339 A	
		US 3642652 A	15-02-1972
EP 0332897 A	20-09-1989	DE 3808372 A	21-09-1989
		CA 1337993 A	23-01-1996
		DE 58908338 D	20-10-1994
		ES 2063064 T	01-01-1995
		JP 1316387 A	21-12-1989
		US 5055231 A	08-10-1991

D6
(priority doc)
33/03990

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 99/3990

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



Bescheinigung

EJU

REC'D 27 JUL 1999	
WIPO	PCT

Die Fuchs Mineraloelwerke GmbH in Mannheim/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

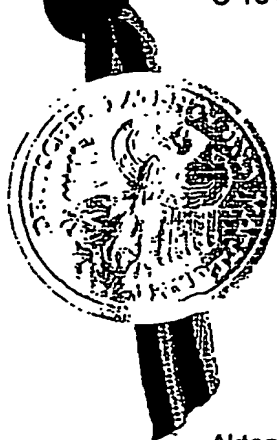
"Wassermischbares Kühlschmierstoff-Konzentrat"

am 28. Juli 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die Anmeldung ist auf die FUCHS DEA Schmierstoffe GmbH & Co KG in Mannheim/Deutschland umgeschrieben worden.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 10 M 173/00 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.



München, den 5. Juli 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Brand

Aktenzeichen: 198 33 894.5

M 13.07.98

- 1 -

KEIL & SCHAAFHAUSEN
PATENTANWÄLTE

5 Wassermischbares Kühlschmierstoff-Konzentrat

Der Gegenstand der Erfindung ist ein wassermischbares Kühlschmierstoff-Konzentrat, das sich in wassergemischtem Zustand sowohl durch hervorragende Gebrauchseigenschaften bei der spanenden oder spanlosen Metallbearbeitung als auch durch eine besonders hohe Hautverträglichkeit auszeichnet.

15

Kühlschmierstoffe werden bei der Metallzerspanung und bei der Metallumformung zum Kühlen und Schmieren von Werkstücken verwendet. Sie werden sowohl bei spanenden Bearbeitungsverfahren wie dem Fräsen, Drehen, Bohren und Schleifen als auch bei spanlosen Verformungen wie dem Walzen, Tiefziehen oder Kaltfließpressen verwendet. Nach der DIN 51385 unterscheidet man zwischen wassermischbaren und wassergemischten Kühlschmierstoffen. Unter dem Begriff "wassergemischt" ist der Endzustand des fertigen Mediums, meist in Form einer Öl-In-Wasser-Emulsion, und unter "wassermischbar" das Kühlschmierstoff-Konzentrat verstanden.

20

25

30

35

Wassergemischte Kühlschmierstoffe werden beim Verwender durch Mischen des Konzentrats mit Wasser hergestellt. Ihre Hauptaufgabe als Emulsion, Lösung oder auch in konzentrierter Form in der Metallbearbeitung ist das Kühlen, das Schmieren und der Abtransport des durch die Vielzahl von Fertigungsoperationen wie Drehen, Bohren, Fräsen, Schleifen usw. entstandenen Materialabtrags weg von Werkstück und Werkzeug. Daneben erfüllt der wassergemischte Kühlschmierstoff noch eine

M 13.07.98

- 2 -

KEIL & SCHAAFHAUSEN
PATENTANWÄLTE

Vielzahl weiterer sekundärer Aufgaben, wie das Sauberhalten der Systeme und den Korrosionsschutz der Maschinenteile.

Die üblicherweise verwendeten wassergemischten Kühlschmierstoffe weisen je nach Einsatzkonzentration und Kühlschmierstofftyp einen pH-Wert zwischen 8,2 und 9,4 auf, der nur ausnahmsweise auch noch höher liegen kann. Nachteilig ist dabei, daß ein hoher pH-Wert die Hautverträglichkeit des Kühlschmierstoffes senkt, weil der Säureschutzmantel der Haut dadurch zerstört und bei längeren Einwirkungszeiten Hautprobleme beim Bediener der Metallverarbeitungsmaschine durch direkten Kontakt mit dem wassergemischten Kühlschmierstoff auftreten können. Eine Absenkung des pH-Wertes von wassergemischten Kühlschmierstoffen bis zum Neutralpunkt hin hat sich bisher als unmöglich erwiesen, weil dann den hohen Anforderungen an die Rostschutzwirkung von wassergemischten Kühlschmierstoffen nicht mehr genügt werden kann. Nach der Bearbeitung in Kühlschmierstoffen ist es im allgemeinen aus wirtschaftlichen Gründen oder wegen der Verknüpfung von Fertigungsprozessen unüblich, das bearbeitete Metallteil zu trocknen oder mit einem besonderen Korrosionsschutz zu versehen. Die Teile werden normalerweise naß in Kästen gelegt und dürfen dann auch im nassen Zustand nicht rosten. Zur Prüfung der Rostschutzwirkung wird bei der Entwicklung und auch bei der Kontrolle von wassergemischten Kühlschmierstoffen im allgemeinen der Test mit Gußspänen nach DIN 51360-1 und -2 verwendet. Dieser Test zeigt, daß die Gefahr der Rostbildung auf dem bearbeiteten Metallteil umso größer ist, je weiter der pH-Wert des wassergemischten Kühlschmierstoffes vom Alkalischen in Richtung auf den neutralen pH-Bereich verschoben wird.

Es stellte sich deshalb die Aufgabe, einen wassergemischten Kühlschmierstoff zur Verfügung zu stellen, dessen pH-Wert möglichst nahe am Neutralpunkt liegt und trotzdem nicht zur

M 13.07.98

- 3 -

KEIL & SCHAAFHAUSEN
PATENTANWÄLTE

Rostbildung bei Metallteilen führt, die mit einer wässrigen Lösung des Kühlschmierstoffes bearbeitet worden sind.

5 Gelöst wird diese Aufgabe durch ein wassermischbares Kühlschmierstoff-Konzentrat, das natürliche oder synthetische Mineralöle, Emulgatoren, Korrosionsschutzadditive, Lösungsmittel, Konservierungsstoffe, Metallinhibitoren und andere übliche Additive enthält, welches nach der Verdünnung zu einer 2 bis 25 gewichtsprozentigen wässrigen Lösung einen pH-Wert unter 7,7, vorzugsweise zwischen 7,0 und 7,5 aufweist.

Ein derartiges Kühlschmierstoff-Konzentrat enthält als natürliche oder synthetische Mineralöle paraffinische oder naphthenische Kohlenwasserstoffe, die auch im Mengenverhältnis 15 1:3 bis 5:1 miteinander gemischt sein können, Weißöle, Esteröle, Polyisobutene oder Polyalkylenglykole. Diese auch als Grundöle bezeichneten Verbindungen sind im allgemeinen in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-% im Kühlschmierstoff-Konzentrat enthalten.

20 Unter den Additiven, die in das Grundöl eingearbeitet werden müssen, stellen die Emulgatoren bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Kühlschmierstoff-Konzentrats die wichtigste Gruppe dar. Vor allem anionische Emulgatoren wie Alkalisalze 25 von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren, Alkalisalze von Sulfonaten und Sulfonsäuren sowie Salze von Phosphorsäureestern haben eine ganz besondere Bedeutung. Daneben werden aber auch nicht-ionische Emulgatoren, vor allem Fettalkoholethoxylate, Fettalkoholpropoxylate, Zuckerester, Neopentylglycolester und Trimethylolpropanester zur Herstellung des 30 erfindungsgemäßen wassermischbaren Kühlschmierstoff-Konzentrats mit Erfolg eingesetzt.

Ganz besondere Bedeutung hat die Auswahl geeigneter Korrosionsschutzmittel. Besonders bewährt haben sich neutrale 35

M 13.07.98

Umsetzungsprodukte von Borsäure mit primären oder tertiären Alkanolaminen sowie ethoxylierte oder propoxylierte Säuren oder Fettsäurealkanolamide. Durch den Einsatz von Borsäureverbindungen läßt sich zudem die Kühlschmierstoffbiostase und die Pufferkapazität anheben. Dadurch werden im praktischen Einsatz höhere Standzeiten des Kühlschmierstoffes erreicht und damit dessen Wirtschaftlichkeit verbessert. Die deutlich erhöhte biozide Wirksamkeit von Borsäureverbindungen, die vor allem im niedrigen pH-Bereich beobachtet wird und durch eine Blockade der Enzyme des Phosphatstoffwechsels der Mikroorganismen zu erklären ist, erlaubt es außerdem, die Menge anderer zuzusetzender Hemmstoffe gegen das Wachstum von Mikroorganismen zu reduzieren. Überraschenderweise wird der Korrosionsschutz von Borverbindungen erheblich gesteigert, wenn sie zusammen mit Imiden, vor allem mit Alkylbernsteinsäureimiden oder mit anderen, auch in konventionellen Kühlschmierstoff-Formulierung enthaltenen Korrosionsschutzadditiven, z.B. Phosphorsäureestern, Triazolen oder Thiadiazolen verwendet werden, wobei das Korrosionsschutzmittel in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-% zugesetzt werden soll. Ein mit den genannten Korrosionsschutzadditiven ausgerüsteter wassergemischter Kühlschmierstoff zeigt selbst bei einem pH-Wert zwischen 7,0 und 7,7 in wässriger Lösung einen nach DIN 51360-1 und -2 gleichwertigen Korrosionsschutz wie die bisher im Einsatz befindlichen Kühlschmierstoffe. Setzt man borsäurefreie Formulierungen ein, die aus ethoxylierten und/oder propoxylierten Fettsäurealkanolamiden bestehen, reicht eine Konzentration von 2 bis 15 Gew.-% aus, um einen Korrosionsschutz zu erreichen, der den höchsten, bisher an Kühlschmierstoffe gestellten Anforderungen genügt. Werden als Korrosionsschutzmittel Fettsäuren, insbesondere Ethercarbonsäuren eingesetzt, dann ist ein Ethoxylierungsgrad von 2 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Ethercarbonsäure besonders vorteilhaft. Derartige ethoxylierte Ethercarbonsäuren werden als Antikorro-

M 13.07.98

sionsmittel in einer Konzentration von 2 bis 15 Gew.-% eingesetzt.

5 Weiterhin hat sich gezeigt, daß durch den niedrigen pH-Wert und die dadurch bedingte gezielte Auswahl der Basisemulgatoren und Korrosionsschutzadditive ansonsten nicht mit ausreichender Stabilität versehene biozide Verbindungen auch bei langen Lagerzeiten und erhöhter Temperatur eine Wirkstoffstabilität von deutlich größer 95% behalten. Zu diesen Verbindungen gehören vor allem 3-Jod-2-propinyl-butylcarbamate, Methylisothiazolinon und andere Isothiazolinonderivate.

15 Basierend auf der Problematik, daß insbesondere sekundäre Alkanolamine und ihre Derivate während des praktischen Einsatzes mit nitrosierenden Substanzen wie Nitrit, das durch bakterielle Aktivität aus dem Nitrat des Ansatzwassers gebildet wird, zu cancerogenen Nitrosaminen reagieren und deren Bildung abhängig vom pH-Wert insbesondere im sauren Bereich stattfindet, ist dem pH-Bereich von 7,0 bis 7,7
20 besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Wie Untersuchungen zeigen, kann die Nitrosaminbildung durch die Verwendung von Inhibitoren unterbunden werden. Als derartige Inhibitoren wirken unter anderem freie primäre Amine, die in dem erfindungsgemäßen Kühlschmierstoff infolge eines Dissoziationsgleichgewichtes
25 in geringen Mengen aus Fettsäurealkanolamiden entstehen, oder z.B. Ascorbinsäure. Eine Nitrosaminbildung wird dadurch unterbunden.

30 Die in dem erfindungsgemäßen Kühlschmierstoffkonzentrat enthaltenen Wirkstoffe können nur dann ihre optimale Wirkung entfalten, wenn sie homogen verteilt sind und das Kühlschmierstoffkonzentrat sich nicht in mehrere Phasen trennt. Deshalb müssen dem Konzentrat Lösungsvermittler zugesetzt werden. Neben Wasser sind hierfür Glykole wie Ethylenglykol und vor
35 allem Butyltriglykol, außerdem auch geradkettige und ver-

M 13.07.98

zweigige Fettalkohole mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen geeignet, wenn sie in Mengen von 5 bis 50 Gew.-% zugesetzt werden.

5 Im Allgemeinen ist der wassergemischte Kühlschmierstoff ein guter Nährboden für Mikroorganismen. Eine verstärkte Kontamination mit Bakterien, Pilzen und Hefen führt zu chemischen Veränderungen der Emulsionsbestandteile und beeinflusst die Brauchbarkeit des wassergemischten Kühlschmierstoffes. Sind gesundheitsschädliche Mikroorganismen eingebracht, z.B. coliforme Bakterien, so kann dies auch gravierende Auswirkungen auf die Gesundheit der Mitarbeiter haben. Aus diesem Grund ist eine Ausrüstung des Kühlschmierstoff-Konzentrates mit entsprechenden biozid oder fungizid wirkenden Verbindungen meist unerlässlich.

15

Hier hat es sich nun gezeigt, daß bei den erfindungsgemäßen Formulierungen ansonsten im Kühlschmierstoff-Konzentrat unübliche Komponenten wie Isothiazolinone oder 3-Jod-2-propinyl-carbamat ein interessantes und wirtschaftliches Wirkungsspektrum aufweisen, wie es vorher nicht bekannt war. Als weitere besonders geeignete Konservierungsstoffe sind unter Beachtung des pH-Wertes von < 7,7 vor allem Guanidinderivate, Imidazolderivate und aromatische Carbonsäuren wie die Salicyl- oder Benzoesäure und deren Derivate zu nennen. Die

20 Konservierungsstoffe werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% dem Kühlschmierstoff-Konzentrat zugesetzt.

25

Die erfindungsgemäßen wassermischbaren und wassergemischten Kühlschmierstoffe können weitere funktionelle Zusatzstoffe

30 enthalten, z.B. Castorölethoxylate, Petrolsulfonate bis zu einer Total Base Number TBN < 400, Festschmierstoffe, Toluyltriazole, Entschäumer und/oder Antinebelzusätze. Zur Anwendung bei der Metallbearbeitung enthalten die aus dem wassermischbaren Kühlschmierstoff-Konzentrat hergestellten

35 wässrigen Lösungen oder Emulsionen diese Additive im all-

M 13.07.99

gemeinen in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das wassermischbare Kühlschmierstoff-Konzentrat.

- 5 Das erfindungsgemäße wassermischbare Kühlschmierstoff-Konzentrat wurde gemäß den nachfolgenden Rezepturbeispielen hergestellt.

Beispiel 1

Semisynthetisches, borhaltiges Kühlschmierstoff-Konzentrat

	Paraffinischer Kohlenwasserstoff	30%
	Borsäurealkanolaminester/amid-Gemisch	20%
15	Talloelfettsäure	5%
	Rüboelfettsäurealkanolamid	11%
	Oleylethercarbonsäure (Ethoxylierungsgrad 9)	3%
	Trimethylolpropan-Trioleat	16%
	C ₁₆ -Guebertalkohol	5%
20	Methylisothiazolinon	0,5%
	Carbamat	0,5%
	Wasser	9%

Beispiel 2

25

Semisynthetischer, borhaltiger Kühlschmierstoff

	Paraffinisches Solventraffinat	24%
	Borsäure-Triethanolamin-Reaktionsprodukt	25%
30	Fettsäuremonoethanolamid (Ethoxylierungsgrad 4)	12%
	Alkylbernsteinsäureimid	4,5%
	Castoroilethoxylat (Ethoxylierungsgrad 5)	3%
	Synthetisches Natriumpetrolsulfonat	5%
	Ethylen-Propylenglykol	4,3%
35	Polypropylenglykolmonobutylether	2%

M 13.07.98

Ethylhexyloleat	16%
Hexitidin	3,5%
3-Jod-2-Propinylbutylcarbamate (IPBC)	0,5%

5 Beispiele 3a und 3b

Semisynthetisches, borfreies Kühlschmierstoff-Konzentrat

3a) Medizinisches Weißöl oder	45%
3b) Trimethylolpropanadipat (Emkarate® 1080)	45%
KOH-verseiftes Rüboel	25%
Rüboelfettsäurealkanolamid (Ethoxylierungsgrad 4)	12%
Alkylbernsteinsäureimid	3,5%
Polypropylenglycolmonobuthylether	5%
15 Synthetisches Natrium-Petrolsulfonat (Petronate® CR)	4%
Cocosalkylguanidiniumderivat (Dodigen®)	1%
n-Octylisothiazolinon	0,6%
Wasser	3,9%

20 Beispiel 4

Synthetisches, mineralölfreies Kühlschmierstoff-Konzentrat

Triethanolaminsalz einer cyclischen	
25 Tricarbonsäure (Irgacor® L 190)	50%
Rüboelfettsäurealkanolamid (Ethoxylierungsgrad 4)	2,5%
Phosphorsäureteilester, neutralisiert	
mit einem primären Alkanolamin	7%
C ₁₀ Monocarbonsäure (Neodecansäure)	3%
30 n-Octylisothiazolinon	0,3%
Polymeres kationisches Mikrobizid (Butrol® 77)	0,15%
Wasser	37,05%

M 13.07.99

- 9 -

KEIL & SCHAAFHAUSEN
PATENTANWÄLTE

**Typkennwerte der erfindungsgemäßen Rezepturbeispiele als 5%ige
Emulsion/Lösung**

<u>Rezepturbeispiel</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>4</u>
5 Aussehen	grobdispers/milchig		klare Lösung		
pH-Wert	7,4	7,5	7,4	7,4	7,65
Korrosionsschutz nach DIN 51 360-2					
10 Rostnote 0 bei ‰	4,5	4	4	4	3,5

M 13.07.98

- 10 -

KEIL & SCHAAFHAUSEN
PATENTANWÄLTE

Patentansprüche:

- 5 1. Wassermischbares Kühlschmierstoff-Konzentrat, das natürliche oder synthetische Mineralöle, Emulgatoren, Korrosionsschutzadditive, Lösungsvermittler, Konservierungsstoffe, Metallinhibitoren und andere übliche Additive enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es nach Verdünnung zu einer 2 bis 25 Gew.-%igen wässrigen Lösung einen pH-Wert unter 7,7, vorzugsweise zwischen 7,0 und 7,5 aufweist.
- 15 2. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als natürliche oder synthetische Mineralöle paraffinische oder naphthenische Kohlenwasserstoffe, Esteröle, Polyisobutene oder Polyalkylenglykole in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-% enthält.
- 20 3. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es einen oder mehrere anionische oder nicht-ionische oberflächenaktive Verbindungen als Emulgatoren und gegebenenfalls als Coemulgator zusätzlich eine oder mehrere Mono- oder Dicarbonsäuren mit 16 bis 54 Kohlenstoffatomen oder deren Alkalisalze in einer Menge von 2 bis 25 Gew.-% enthält.
- 30 4. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Korrosionsschutzmittel Umsetzungsprodukte von Borsäure mit primären oder tertiären Alkanolaminen, ethoxylierte oder propoxylierte Fettsäuren oder Fettsäurealkanolamide, Phosphorsäureester, Triazole oder Thiadiazole entweder allein oder in Kombination miteinander in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthält.

35

M 13.07.99

5. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Lösungsvermittler Wasser, Ethylenglykol, Butyltriglykol, geradkettige oder verzweigte Fettalkohole mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen in Mengen von 5 bis 50 Gew.-% enthält.
6. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Konservierungsstoffe bakterizide und fungizide Wirkstoffe in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% enthält.
7. Kühlschmierstoff-Konzentrat nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als weitere Additive Alkylbernsteinsäureimide, Castorölethoxylate, Petrolsulfonate, Festschmierstoffe, Toluyltriazole, Entschäumer und/oder Antinebelzusätze enthält.
8. Wassergemischter Kühlschmierstoff, dadurch gekennzeichnet, daß er das Kühlstoff-Konzentrat der Ansprüche 1 bis 7 in einer Menge von 2 bis 25 Gew.-% enthält und einen pH-Wert zwischen 7,0 und 7,7 aufweist.
9. Verwendung des wassergemischten Kühlschmierstoffes von Anspruch 8 in Form einer wässrigen Lösung oder als Emulsion für die spanende und spanlose Metallbearbeitung.

F 10 P 320

14.13.07.99

KEIL & SCHAAFHAUSEN
PATENTANWÄLTE

Fuchs Mineraloelwerke GmbH
Friesenheimer Straße 15
68169 Mannheim

Zusammenfassung:

Wassermischbares Kühlschmierstoff-Konzentrat

Es wird ein wassermischbares Kühlschmierstoff-Konzentrat beschrieben, das natürliche oder synthetische Mineralöle, Emulgatoren, Korrosionsschutzadditive, Lösungsvermittler, Konservierungsstoffe, Metallinhibitoren und andere übliche Additive enthält, welches nach Verdünnung zu einer 2 bis 25 Gew.-%igen wässrigen Lösung einen pH-Wert unter 7,7, vorzugsweise zwischen 7,0 und 7,5 aufweist.